

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342016

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C01B 33/033

(21)Application number : 2002-186872

(71)Applicant : SHIMAMUNE TAKAYUKI  
YOSHIKAWA AKIRA

(22)Date of filing : 24.05.2002

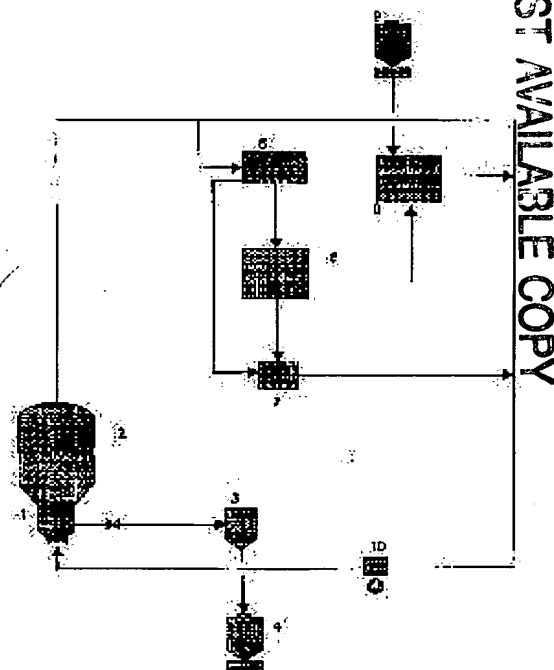
(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI  
YOSHIKAWA AKIRA

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYCRYSTALLINE SILICON

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove a barrier for the spread of a solar battery that high performance silicon has many problems in its practical use as the solar battery in large quantities because of its high cost due to low reaction rate and low reaction efficiency when high performance silicon for the solar battery is produced by a method which uses monosilane, disilane or trichlorosilane as a raw material.

**SOLUTION:** Silicon is generated by a vapor phase zinc reducing method using zinc and silicon tetrachloride as raw materials. A seed crystal is put in a reaction furnace and then bulky silicon is obtained by growing silicon on the seed crystal. The reaction rate and the crystal growing rate are controlled by mixing a part of by-product zinc chloride with a source gas for a circulation gas. Polycrystalline silicon for the solar battery can be obtained without waste, friendly to the environment, with high efficiency and at a low cost by converting the byproduct zinc chloride into chlorine and zinc with electrolysis and then by circulating the zinc as a reducing agent for silicon tetrachloride and the chlorine as a chlorination agent for metallic silicon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342016

(P2003-342016A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 1 B 33/033

C 0 1 B 33/033

4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-186872(P2002-186872)

(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(71) 出願人 399027783

島宗 孝之

東京都町田市森野4丁目15番地14号

(71) 出願人 596028365

吉川 公

神奈川県茅ヶ崎市共恵2-6-23

(72) 発明者 島宗 孝之

東京都町田市森野4丁目15番14号

(72) 発明者 吉川 公

神奈川県茅ヶ崎市共恵2丁目6番23号

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB12 GG03 HH08 JJ09

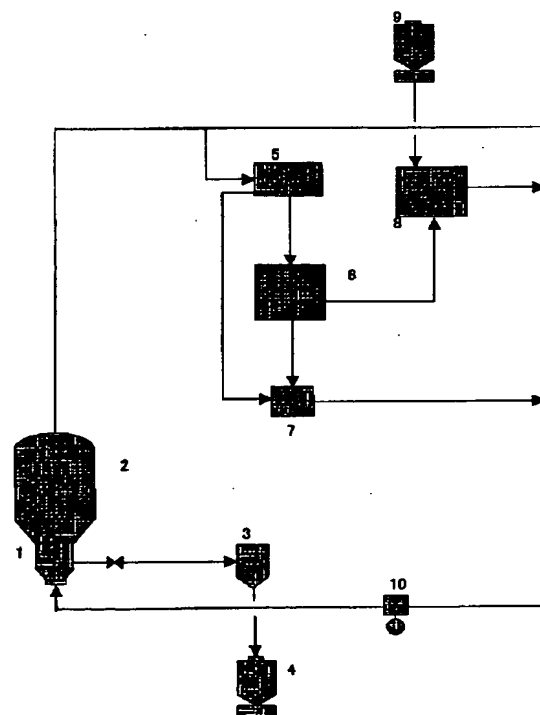
RR11 RR16 RR17 UU02

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】太陽電池用高性能シリコンを製造する際、モノシラン、ジシラン或いはトリクロロシランを原料とした方法があるが、反応速度が遅く且つ反応効率が低い為、高コストとなり太陽電池用として実用規模で大量使用するには問題が多く、太陽電池普及の障害となっている。

【解決手段】原料として亜鉛及び四塩化珪素を使用した気相亜鉛還元法によりシリコンを生成せしめ、反応炉内に予め種結晶を投入し、該種結晶上にシリコンを成長させバルク状シリコンを得る。この際循環ガスとしては副生塩化亜鉛の一部を原料ガスに混合することにより反応及び結晶成長速度を制御する。更に副生する塩化亜鉛は電解により塩素及び亜鉛とし、亜鉛は四塩化珪素の還元剤、塩素は金属珪素の塩素化剤として循環使用することによりことにより、廃棄物を出さない環境に優しく、且つ高効率、低コストにて太陽電池用高性能多結晶シリコンを得ることが可能となった。



REST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】四塩化珪素と亜鉛とを温度910～1,200℃の反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度多結晶シリコンを得るにあたり、反応炉内に予めシリコン種結晶を投入し該種結晶上にシリコンを析出せしめ、更に副生塩化亜鉛の一部を原料ガスに混合して循環ガスとすることを特徴とする多結晶シリコンの製造方法。

【請求項2】反応炉上部に循環ガスと生成シリコンの気体・固体分離槽を設け、循環ガスに伴い上昇する微粒シリコンを分離し反応炉へ戻す事を特徴とする請求項1記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項3】未反応亜鉛又は／及び四塩化珪素を含む副生塩化亜鉛をバイパスにより抜き出し、系内圧力を5気圧以下に保つように冷却・液化分離して反応系から除外する事を特徴とする請求項1及び2記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項4】反応系より液化分離された塩化亜鉛を、電解液として使用し、熔融塩電解により塩素及び亜鉛に分解し、亜鉛は四塩化珪素の還元、塩素は原料金属珪素と反応させ四塩化珪素として再使用し循環する事を特徴とする請求項1から3記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項5】CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により予め内面をシリコンコーティングされた反応炉及び／又は循環ガス系・製品抜き出し系機器類を用いる請求項1から4記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項6】該反応炉内種結晶を循環ガスにより動かす流動床式である請求項1から5記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項7】該反応炉が外部加熱式ロータリーキルン型である請求項1から5記載の多結晶シリコンの製造方法。

【請求項8】該反応炉内種結晶を動かさない固定床式である請求項1から5記載の多結晶シリコンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池用高純度多結晶シリコンの製造方法に関し、さらに詳しくは四塩化珪素及び亜鉛を蒸発気化して反応炉に導入し、気相亜鉛還元反応を行わせしめるにあたり、予め反応炉内に投入された種結晶上に生成シリコンを成長させ、太陽電池用の原料となる高純度多結晶シリコンを得る製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、太陽電池用シリコンは、半導体用シリコンの不適合品を使用することが多いがそのような場合には、今後の太陽電池の飛躍的な需要に応えられるだけの供給が伴わないという問題が残されている。このようなことから、独自にシリコン結晶を製造する方法と

して、熔融亜鉛と四塩化珪素を反応させるいわゆる金属溶融法が知られているがその場合は製品が粉状となり、後処理の煩雑さや不純物処理の難しさ並びにキャスティングの困難さの為、高コストとなり、実用化されるに至っていない。このために気相亜鉛還元法によるシリコン製造が提案されているが、シリコンとともに重量比で約10倍の塩化亜鉛が副生し、その処理が問題となりやすく実用化はごく一部に限られている。最近では特開平11-92130に記載のように、熔融亜鉛表面に四塩化珪素を吹き付けることによってシリコンを得、さらに生成する塩化亜鉛を電気分解して亜鉛金属を取り出すと共に、生成する塩素を塩化水素として四塩化珪素製造に使う方法が提案されている。塩化亜鉛の再利用という点では目的を達成しているが、生成シリコンは熔融亜鉛との混合体であるためにシリコンそれ自体が微細な粒子となってしまうこと、従って生成シリコン粒子の表面積が大きくなりそのために高純度化が困難になると言う問題点があった。またモノシランやジシラン、トリクロロシランを原料とする方法があるがこれについてはその反応率が低く従ってエネルギー消費が大きくなるという問題と共に、併存する水素の回収があわせて問題となっているが、水素に限らず、副生する塩素乃至塩酸の取り扱いにも問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、多結晶の高純度シリコン、即ちバルク高純度シリコンを四塩化珪素と亜鉛の気相反応によって得る際、流動床式、外部加熱式ロータリーキルン型又は固定床式の反応炉を用いることによって連続式且つ小型化し、設備費の低減と運転要員の軽減を図ると共に、大量に副生する塩化亜鉛を電解により、亜鉛及び塩素として回収し、亜鉛は還元用原料として、又塩素は金属シリコンの塩素化用原料として再使用する気相亜鉛還元法による太陽電池用シリコンを製造する。更に、システム系外へは不要物質の排出を基本的にはなくすことにより低コスト化と環境に優しいことを両立させた製造システムおよび方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本願で特許請求される発明は以下の通りである。つまり、バルク多結晶シリコンの製造に当たり、四塩化珪素と亜鉛とを温度910～1,200℃の反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度多結晶シリコンを得るにあたり、反応炉内に予めシリコン種結晶を投入し該種結晶上にシリコンを析出せしめ、更に副生塩化亜鉛の一部を原料ガスに混合して循環ガスとすることを特徴とする多結晶シリコンの製造方法であって、いわゆるCVD法によるものであり、四塩化珪素と亜鉛との気相反応により生成するシリコンを種結晶シリコン上にそのハビットに従って生成させる事により高結晶度のバルク多結晶

シリコンを得る事が出来る。またシリコン反応後の生成ガスである塩化亜鉛の一部は循環ガスとし、これを反応速度の制御用として使用するが、過剰分は液化分離により回収し電解により原料として、再循環することによって系外への排出物を実質的に無くし、しかも原料を100%有効に使って多結晶バルクシリコンを得ることが出来る。

【0005】つまり通常のCVD法に依る薄膜形成法では気相で反応を起こさせて反応物を基板上に生成させることにより薄膜状の反応物を得ることが出来るが、この場合その反応物の結晶性は極めて悪く、非晶質あるいは結晶で生成してもその結晶子サイズはせいぜい50nm程度で、極めて活性で、不安定であるので、このまま製品としてのシリコンとすることは出来ず、再加工によってバルク状のシリコンとすることが必要である。本発明はバルク状シリコンを得るために流動床式、外部加熱式ロータリーキルン型又は固定床式の反応炉を用いることによりプロセスの改良を目指したものであって、バルク形成条件を適正化すること、反応炉内に予め種結晶を配することにより、さらに、反応装置内に反応生成物である塩化亜鉛ガスを残留させることにより反応速度を制御して、その状態に従った、すぐれた結晶性を有するバルク結晶を形成できることがわかった。つまり温度を亜鉛の沸点907℃以上、シリコンの溶融温度1,410℃以下とすると共に、反応ガスを塩化珪素、亜鉛、並びに塩化亜鉛とし、反応炉内に結晶性の優れた種結晶を置くことによって高度な結晶性を有するバルク結晶が得られる。この理由ははっきりしないが、通常の結晶成長でも優れた結晶性を有する種があるとそれに従って結晶性の優れた、あるいは同じ方位の結晶が選択的に析出する事は良く知られていることであり、これに910℃以上の高温で、分解ガスの存在下では、結晶性の良好な結晶の析出が選択的に起こると共に、結晶状態の悪い活性な微粒子は容易に再反応を起こして塩化珪素にもどってしまうことが考えられる。これらの組合せにより結晶性の良好なシリコン結晶が生成すると考えられる。但し、あまり高温であると、材質選定上の問題が解決できかねるため、反応温度は1,200℃以下とすることが望ましい。

【0006】本発明では反応ガスとしての四塩化珪素と亜鉛とを気体で反応炉内に向流乃至併流的に供給する。温度が910℃以上では四塩化珪素も亜鉛も蒸気であり気体である。これに対して反応生成物である塩化亜鉛も沸点が732℃であって気体として存在するが生成するシリコンは固体であるので種結晶温度を910℃以上に保つと純粋なシリコンだけが析出する。ただ、通常では、生成したシリコンはいわゆるCVD法生成物と同じであり、非晶質か、たとえ結晶化していてもその結晶子サイズは50~100nm程度という極めて活性である。析出シリコンの結晶性をより高度にして安定化する

ために、ここでは反応炉内にあらかじめ種結晶となる粒状、砂状或いは薄板状の多結晶シリコンを存在させ、その表面にシリコンを析出させるようにした。これにより結晶性の良好なシリコンのバルク結晶を形成することが出来るようになった。具体的には、種結晶温度を910~1,200℃に保持、望ましくは950~1,150℃に保持し、流動床式の場合、この種結晶表面に四塩化珪素と亜鉛ガスを下部より並流的に吹き付ける。この場合、四塩化珪素と亜鉛との反応は極めて早いために、結晶性の良好なシリコンを得るためには反応速度を適正化する必要があるので反応生成物である塩化亜鉛を共存させる様にすると共に圧力を制御する。つまり本シリコン生成の反応は

反応式  $\text{SiCl}_4 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{Si} \downarrow$   
で示され、可逆反応であるので、原料であるSiCl<sub>4</sub>やZnの相対濃度を増加すると反応は右寄りに進む、つまりシリコンの生成速度が増加する。また、反応炉内のZnCl<sub>2</sub>の濃度が増加すると反応速度が遅くなる。尚ここでシリコンは固体であり系外に出ると考えて良い。又圧力を高くすることにより、それを緩和する方向に反応が進むために目的反応速度が大きくなり、圧力を低くすると反応速度は遅くなる。反応炉内の圧力は1から5気圧程度に加圧することが望ましい。また供給ガスは理論組成でも良いが操作性の点からは従来のバルク状シリコンを得るのとは異なり、ここでは亜鉛を理論組成よりわずかに多くしておくことがよい。つまりわずかに過剰な亜鉛の一部が、分解して生成した塩素を吸収し、分解塩素が生成したシリコン薄膜中の結晶性の不十分な部分を塩化珪素として浸食することを防ぎ結晶性の良好なシリコン膜を得ることが出来る。但し、四塩化珪素を過剰に加えても本プロセスが成立することは言うまでもない。なお供給ガス並びに雰囲気温度はガスが安定的に存在できる温度で良く、1,000℃程度がよい。薄膜結晶とは異なり、バルク結晶を成長させるには、上記条件にて、粒状、砂状或いは薄板状の単結晶乃至多結晶の高純度シリコンを種結晶として反応炉内に予め投入しておくことにより、反応により生成したシリコンがこれら種結晶上に積層してバルク結晶として取り出すことが可能となる。但しこの場合、反応速度は薄膜を得る場合に比し相当早くとも良好な結晶が得られることから温度範囲は同様であっても、上記に示したように反応ガスと生成ガスを共存させた上で減圧でなく、加圧状態で運転した方がよい。これらは目的とする結晶と運転条件によって選択すれば良いことは言うまでもない。この様にして反応させた後の反応ガスは塩化亜鉛と亜鉛又は/及び四塩化珪素の混合体であるが、反応炉から一部を取り出して、温度を塩化亜鉛の沸点である732℃以下、望ましくは650℃程度まで下げることによって塩化亜鉛は液体として分離回収する。残った四塩化珪素は原料ガスとしてリサイクルすると共に、塩化亜鉛は電解装置に送っ

て電解により塩素と亜鉛に分解、亜鉛は原料として再利用し、塩素は四塩化珪素の製造に使うことが出来る。

【0007】塩化亜鉛の電気分解は一度塩化亜鉛を冷却して固体で取り出してからでも良いが、液体として取り出した塩化亜鉛をそのまま電解槽に送りいわゆる熔融塩電解法によって電解することが出来る。底に亜鉛取り出し用のドレインを設けた電解槽の底面の壺部を生成亜鉛溜めとした電解槽に該塩化亜鉛液を送り、電解を行う。陽極からは塩素ガスが出るのでこれを上方に集めると共に、後工程の四塩化珪素製造装置に送り、壺部にたまった陰極生成物である亜鉛は適宜ドレインを通じて取り出し、再度原料として使用する。これにより、殆ど廃棄物無しに、バルク多結晶シリコンを製造する事が出来る。

【0008】又、反応炉上部に循環ガスと生成シリコンの気体・固体分離槽を設け、循環ガスに伴って上昇する微粒シリコンを分離し反応炉へ戻す事により、これら微粒シリコンが種結晶となり流動床を形成するため、新たに種結晶を加えることなく連続運転が可能であり、生成した粒状製品シリコンは反応炉下部より不連続的に抜き出せばよい。尚、この気体・固体分離槽に関しては構造上の指定は特になく、反応炉の1から5倍程度の空隙を設置するだけでその目的は充分に果たす。

【0009】反応炉及びこれに付随するガス循環系統、製品抜き出し系統に使用する材質は、製品シリコンへの汚染を防ぎ且つ高温の腐食性のガスに耐える事が重要な点であるが、この為にはCVD法により予め内面をシリコンコーティングされた反応炉及び／又は循環ガス系・製品抜き出し系機器類を用いる事が極めて有効であることが本発明者等により見いだされたため、本発明の請求項5とした。

【発明の効果】本発明により、

1) 太陽電池を製造する多結晶シリコンをバルクとして高効率で製造することになるので、シリコンの歩

留まりが極めて良く、

2) シリコンの製造に掛かるエネルギー消費を極めて小さく保持することが可能となり、

3) しかも生成したシリコンは従来の同様なプロセスではほぼ非晶質であったものが、結晶性の良好な多結晶であり、安定性と、エネルギー効率に優れ、4) 反応生成物である塩化亜鉛は電解により原材料である亜鉛に戻すと共に、

塩素は四塩化珪素原料としてリサイクルするようにするため、殆ど廃棄物をださない。

というエネルギー面から、また環境の面からも最も優れたバルク多結晶シリコンを得ることが出来た。

【発明の実施の形態】

【シリコン製造工程図】図1は、本発明に記載された反応炉として流動床を用いた製造工程図である。尚、同様の製造工程により、反応炉に外部加熱式ロータリーキルン型或いは固定床式反応炉等を使用し内部に粒状、砂状、乃至薄板状のシリコンを種結晶として投入し、該種結晶上にシリコンを析出させれば、高純度バルク多結晶シリコンを効率よく製造することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 流動床式多結晶シリコン製造工程図。

【符号の説明】

- 1 流動床反応炉
- 2 気固分離器
- 3 製品抜き出し槽
- 4 製品タンク
- 5 冷却器
- 6 塩化亜鉛電解工程
- 7 亜鉛蒸発器
- 8 金属珪素塩素化工程／四塩化珪素精製工程
- 9 原料金属珪素貯槽
- 10 コンプレッサー

【図1】

